

Andri Oksa

**KLORIDIVAPAAN IONINESTEEN UUSIOKÄYTÖN MAH-
DOLLISUUDET**

**Opinnäytetyö
CENTRIA-AMMATTIKORKEAKOULU
Kemiantekniikan koulutusohjelma
Toukokuu 2014**



European Union
European Regional
Development Fund



Cross-border cooperation over mountain and sea

This thesis has been carried out as a part of ForestRefine project.

Printing costs of thesis is covered by the project.



REGION
VÄSTERBOTTEN



Österbottens förbund
Pohjanmaan liitto



Länsstyrelsen
Västernorrland



REGIONAL COUNCIL OF
CENTRAL OSTROBOTHNIA



European Union
European Regional
Development Fund

Botnia-Atlantica
Cross-border cooperation over mountain and sea

TIIVISTELMÄ OPINNÄYTETYÖSTÄ

Yksikkö Kokkola-Pietarsaari	Aika Huhtikuu 2014	Tekijä/tekijät Andri Oksa
Koulutusohjelma Kemiantekniikka		
Työn nimi KLORIDIVAAPAAN IONINESTEEN UUSIOKÄYTÖN MAHDOLLISUUDET		
Työn ohjaaja Jana Holm		Sivumäärä 29
Työelämäohjaaja		
<p>Opinnäytetyön tarkoituksena oli tutkia Forest refine -projektissa käytettyjen ioninesteiden uusiokäytön mahdollisuutta. Tämä toimi osana kansainvälistä projektia, jonka tarkoitus on mahdollistaa kestävä teollisuuden luomista ja löytää korvaava energialähde.</p> <p>Työ toteutettiin toistamalla ioninesteen käyttöprosessi ja puhdistamalla näytteet vedestä tyhjiöhaihduksella. Tarkastelu keskittyi seuraamaan ioninesteen määrän muutoksia uusiokäytettäessä sekä biomassan massan muutosta käyttökertojen mukaan. Biomassana toimi märkä kuituliete. Tuotteista otettiin myös IR-spektroskoopilla näytteet, joilla tarkasteltiin ioninesteiden rakenteen muutoksia ajojen välillä.</p> <p>Työ osoittaa, että käytettyjen ioninesteiden uusiokäyttö tässä tutkimuksessa käytetyillä menetelmillä ei ole kannattavaa. Se ei kuitenkaan poissulje parempaa tulosta jollain toisella menetelmällä. Tyhjiöhaihdutuksen jälkeen ioninesteen määrät laskivat rajusti ja näytteisiin muodostui kiintoainetta, jonka koostumusta ei pystytty selvittämään. Kiintoaineista otettiin IR-spektroskoopilla näytteet, joita verrattiin sekä ioninesteeseen että puhdistettuun ioninesteeseen.</p>		
Asiasanat [glymim]HSO ₄ , [hemim]HSO ₄ , [hpmim]HSO ₄ , ionineste, kuituliete, tehtäväspesifinen ionineste, uusiokäyttö.		

ABSTRACT

Unit Kokkola-Pietarsaari	Date April 2014	Author/s Andri Oksa
Degree programme Chemical engineerin		
Name of thesis THE POSSIBILITIES OF REUSING CHLORIDE FREE IONIC LIQUID		
Instructor Jana Holm		Pages 29
Supervisor		
<p>The objective of this thesis work was to study the possibilities of reusing ionic liquids used by the Forest refine project. It is a part of an international project, goal of which is to enable sustainable industry and find alternative energy source.</p> <p>The study conducted by replicating the ionic liquid process and cleaning the samples with vacuum evaporator. The study focused to follow the differences in volume of ionic liquid on the reuse process and the change of the mass of the biomass in different times of use. The study used fiber sludge as the biomass. Samples were taken with IR spectroscopy from the produced liquids so the change of structure could be observed between reuses.</p> <p>The study shows that reusing ionic liquids with these methods is not viable. It does not; however, exclude the possibility that reuse could work with some other method. After the vacuum evaporation the volume of the ionic liquid diminished quickly and an unknown mass was formed in the samples. Identifying this mass was not possible. Samples were taken with IR spectroscopy and it was compared with the ionic liquid and purified ionic liquid.</p>		

Key words

[glymim]HSO₄, [hemim]HSO₄, [hpmim]HSO₄, fiber sludge, ionic liquid, reuse, taskspesific ionic liquid.

**TIIVISTELMÄ
ABSTRACT
SISÄLLYS**

1 JOHDANTO	1
2 TEORIA	2
2.1 Ionineste ja tehtäväspesifi ionineste	2
2.2 Ioninesteiden uusiokäyttö ja sen merkitys	3
2.3 Biomassan käsittely: esikäsittely ja hydrolyysi	3
2.4 IR-spektroskopia uusiokäytön työkaluna	5
3 KOELAITTEISTO JA NÄYTTEIDEN KÄSITTELY	6
3.1 Näytteiden käsittelyssä käytetyt laitteet	6
3.2 Työn aikana syntyneet näytteet ja tuotteet	9
4 TULOKSET	11
4.1 Tulosten käsittely	11
4.1 [glymim]HSO ₄ , taulukointi ja kuvaajat	13
4.2 [hemim]HSO ₄ ja tulosten arviointia	19
4.3 [hpmim]HSO ₄ ja ioninesteiden toimivuus työssä	23
5 YHTEENVETO	27
LÄHTEET	28

1 JOHDANTO

Opinnäytetyön tarkoituksena on jatkokäsitellä Forest Refine -projektissa tehtyjä ioninesteellä esikäsiteltyjä näytteitä. Näytteillä on ajettu kertaalleen määrän biomassan käsittely. Aiemmin ioninesteillä hoidettiin pelkästään esikäsittely, mutta nyt tehtäväspesifillä ioninesteellä yhdistettiin esikäsittely sekä hydrolyysi. Minun työni oli näiden tehtäväspesifien ioninesteiden puhdistaminen vedestä ja prosessin uudestaan ajaminen tarkoituksena selvittää, miten ioninestettä kuluu ja miten sen toimivuus vaihtuu uudelleen käytettäessä. Tarkastelu painottui ioninesteen määrän muutokseen sekä biomassan massan muutokseen käyttökertojen välillä.

Uudelleenkäyttö on tärkeä osa tavoitetta saada ioninesteet osaksi teollista prosessia. Ioninesteet ovat kalliita, joten on tärkeää, että niitä voidaan käyttää uudelleen hyvällä toimivuudella, jotta teollinen toiminta olisi kannattavaa. Joitain ioninesteitä on voitu käyttää uudelleen vaihtelevalla tuloksella, mutta erilaiset ioninesteet ja käyttökohteet aiheuttavat erilaisia haasteita.

Ioninesteiden toimivuus ja uusiokäyttö on myös tärkeää, koska ne toimivat todella hyvin biomassan kanssa. Ioninesteillä on osoitettu olevan erityisen hyvä kyky hoidtaa esikäsittely, joka mahdollistaa sokerin saamisen irralleen muusta massasta. Aiemmin sama on tehty vahvoilla hapoilla. Näistä sokereista yritetään saada korvaava energianlähde ennen fossiilisten polttoaineiden loppumista. Tavoite on luoda kestävä ja ympäristöä säästävä teollisuus.

Työ suoritettiin Centria-ammattikorkeakoulun tiloissa keväällä 2014.

2 TEORIA

2.1 Ionineste ja tehtäväspesifi ionineste

Ionineste on suolaa, joka on sulaa huoneenlämmössä tai veden kiehumispisteen alapuolella. Tämä nestemäinen muoto on eduksi, koska se sallii ionien joustavan liikkumisen. Ioninesteet ovat myös tyypillisesti huonosti haihtuvia, niillä on hyvät lämpöominaisuudet, ja ne ovat hyvin hallittavissa sekä fysikaalisesti että kemiallisesti. (Kadokawa 2011, 95.) Ionineste koostuu orgaanisesta kationista ja orgaanisesta tai epäorgaanisesta anionista. Erilaisia ioninesteitä voidaan tehdä 10^{19} kappaletta nykytiedon valossa. Kun ioninesteiden ominaisuudet tunnetaan paremmin, kuhunkin tarpeeseen voi teoriassa syntetisoida parhaiten soveltuvan ioninesteen. (Izgorodina 2012, 181–182.) Täten on muodostettu erilaisia ioninesteiden ryhmiä niiden toimintatavan mukaan. RTIL (room temperature ionic liquid) on siis normaaliassa huoneilmassa toimiva ionineste. TSIL (task-specific ionic liquid) on ionineste, jota on muokattu jotain tiettyä tehtävää varten, ja SILM (supported ionic-liquid membrane's) on ionineste, jossa itse neste on kalvon sisällä. (Hasib-ur-Rahman, Sij & Larachi 2010.)

Ensimmäinen ionineste valmistettiin jo vuonna 1914 (Nevalainen 2013). Ioninesteisiin ei kuitenkaan vielä pitkään aikaan kiinnitetty suurempaa huomiota. Vielä vuonna 1990 julkaistiin vuosittain alle sata ioninesteitä koskevaa julkaisua, kun taas vuonna 2005 julkaisuja oli jo 1500 vuosittain. (Sigma-Aldrich Co. 2013.) Vuonna 2007 julkaistiin jo 3378 julkaisua vuosittain. Ioninesteitä käytetään etupäässä liuottimina ja katalyytteinä, koska ioninesteen rakenne sallii ionien vapaamman liikkumisen. Niitä käytetään myös kaasujen talteenotossa sekä elektrokemiassa. (Nevalainen 2013.)

Forest Refine -projektia varten on tehty tehtäväspesifejä ioninesteitä, joilla prosessi pyritään saamaan toimimaan. Forest Refine -projektissa on myös käytetty biomassaa, joka on märkää puuhaketta ilman kuorta. Puutehdas tuottaa tätä samaa massaa jätteenä prosessistaan. (Forest Refine Project 2014.) Projektia varten

tehdyistä ioninesteistä opinnäytetyöhön otettiin [glymim]HSO₄⁻, [hemim]HSO₄⁻ ja [hpmim]HSO₄-ioninesteet.

2.2 Ioninesteiden uusiokäyttö ja sen merkitys

Uusiokäytön haasteena on ioninesteen taipumus likaantua prosessissa. Erilaiset yhdisteet muuttavat ioninestettä ja myös saattavat jäädä ioninesteeseen kiinni. Likaantunut ionineste toimii huonommin, ja sen puhdistaminen tuo lisäkustannuksia. Vesi on vielä helppo erottaa ioninesteestä haihduttamalla, koska ionineste itsessään ei höyrysty kovin helposti. Laboratorio-oloissa tämä voidaan toteuttaa esimerkiksi rotavaapporilla (KUVIO 2 s. 6). (Abu-Eishah 2011.)

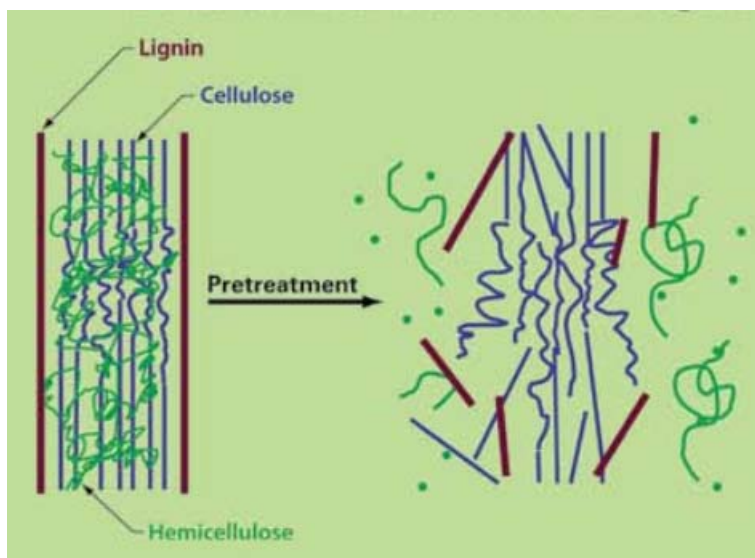
Ioninesteiden uusiokäytön tutkimisen tärkeys tulee tarpeesta saavuttaa kestävä ja ympäristöä säästävä teollisuus. Tavoite on luoda uudenlaisia biojalostamoja, jotka tuottavat kemikaalit ja polttoaineet kestävällä tavalla erilaisista biomassoista. Ioninesteiden erityinen kyky käsitellä biomassaa on tässä avainasemassa, ja uusiokäytön varmistaminen on välttämätön osa jalostamoiden valmistelua. (Xie, Liu, Beadham ja Gathergod 2012, 75–77.)

2.3 Biomassan käsittely: esikäsittely ja hydrolyysi

Hydrolyysi on kehitetty, kun on huomattu, että puunjalostamojen jätteissä on suuret määrät potentiaalista energiaa. Vaihtoehtoisena energialähteenä sekä hiilineutraalina biopolttoaineena biomassasta saatavan aineksen on katsottu olevan potentiaalinen vaihtoehto korvaamaan fossiiliset polttoaineet. (Sen, Binder, Raines & Maravelias 2012.)

Tähän energiaan on vain ollut kallista päästä käsiksi sen biomassaan sidotun rakenteen vuoksi. Sokeri, josta voitaisiin jalostaa energiaa, on sidottuna lignoselluloosaan, joka on kehittynyt kestävänsä rappeutumista. Lignoselluloosa muodostuu selluloosasta, hemiselluloosasta sekä ligniinistä. Näistä selluloosa ja hemiselluloosa ovat hiilihydraattipolymeerejä, joista saadaan sokeria. Jotta sokeri saadaan siitä

eroteltua, täytyy lignoselluloosa purkaa selluloosaksi, hemiselluloosaksi sekä ligniiniksi (KUVIO 1). Tämän jälkeen hydrolyysi hajottaa hiilihydraattipolymeerit monosakkarideiksi. Eli esikäsittelyn on tarkoitus poistaa biomassasta ligniini, vähentää selluloosan kristallisoitumista ja parantaa saatavuutta. Tämän prosessin tehokkaaksi saaminen on isoin pullonkaula biopolttoaineiden saamiseksi kustannustehokkaiksi. (Sen ym 2012.)



KUVIO 1. Lignoselluloosan rakenne (U. S. Department of energy 2006, 26)

Ioninestettä voidaan käyttää biomassan käsittelyssä kahdella tavalla. Sitä voi käyttää vain esikäsittelijänä, joka valmistele biomassan tuottamaan paremmin tuotetta, kun siihen laitetaan entsyymejä tai happoa tekemään itse hydrolyysi. Toinen tapa on käyttää tehtäväspesifiä ioninestettä, joka tekee sekä esikäsittelyn että hydrolyysin. Tällöin ei ole tarvetta käyttää lainkaan entsyymejä tai happoja biomassan käsittelyyn. (Holm 2013.)

2.4 IR-spektroskopia uusiokäytön työkaluna

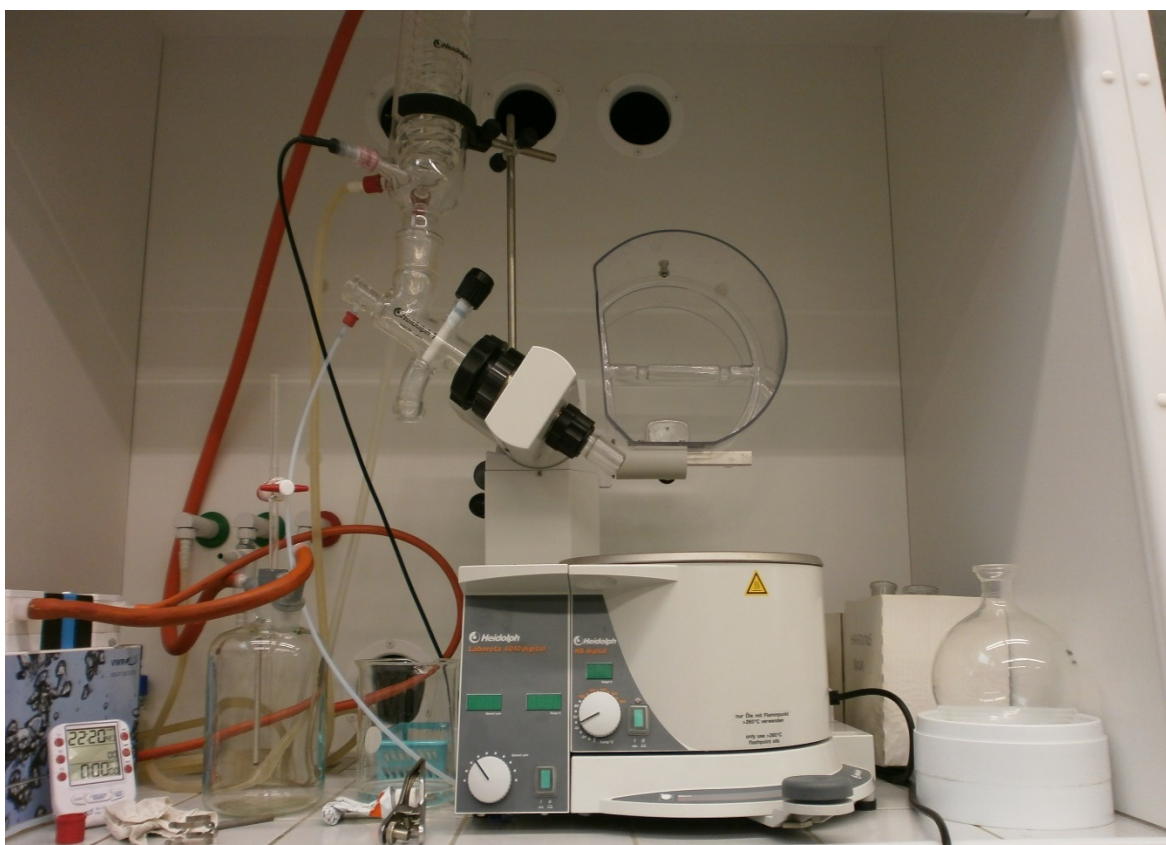
Tuloksia tarkastellaan IR-spektroskopian avulla. Tämä menetelmä perustuu siihen, että sidokset absorboivat tunnistettavissa määrissä infrapunasäteilyä. Tietyllä aineella on aina samanlaiset sidokset, jolloin IR-spektroskopian avulla voidaan selvittää aineen koostumus. Tässä tapauksessa tarkoitus on verrata puhdistettua,

uudelleen käytettyä ioninestettä puhtaaseen, käyttämättömään. Jos IR-spektrit alkavat näyttää erilaisilta, voidaan sanoa, että aineen rakenne on muuttunut prosessin aikana. (Pavia, Lampman & Kriz 2001, 13.)

3 KOELAITTEISTO JA NÄYTTEIDEN KÄSITTELY

3.1 Näytteen käsittelyssä käytetyt laitteet

Opinnäytetyön kokeellinen osuus tehtiin Centria-ammattikorkeakoulun laboratoriossa. Käytetty ionineste, joka oli vesiliuoksessa, puhdistettiin tyhjiöhahduttimella. Käytössä oli Heidolphin Laborota 4010 Digital (KUVIO 2), jolla haihduttaminen tehtiin. Koska liuoksessa oli myös tuotettu sokeri mukana, valittiin haihdutuslämmöksi 60 °C. Eri näytteillä kului eri aika erottua, ja puhdistumisen arvioin silmämääräisesti seuraamalla, milloin näytteen viskositeetti muuttui riittävästi. Nopeudeksi valittiin 100 kierrosta minuutissa rotaattorille.



KUVIO 2. Rotavaappori Heidolphin Laborota 4010 Digital

Tyhjiö saatiin aikaan käyttämällä VWR:n tyhjiöpumppua (KUVIO 3).



KUVIO 3. VWR:n tyhjiöpumppu

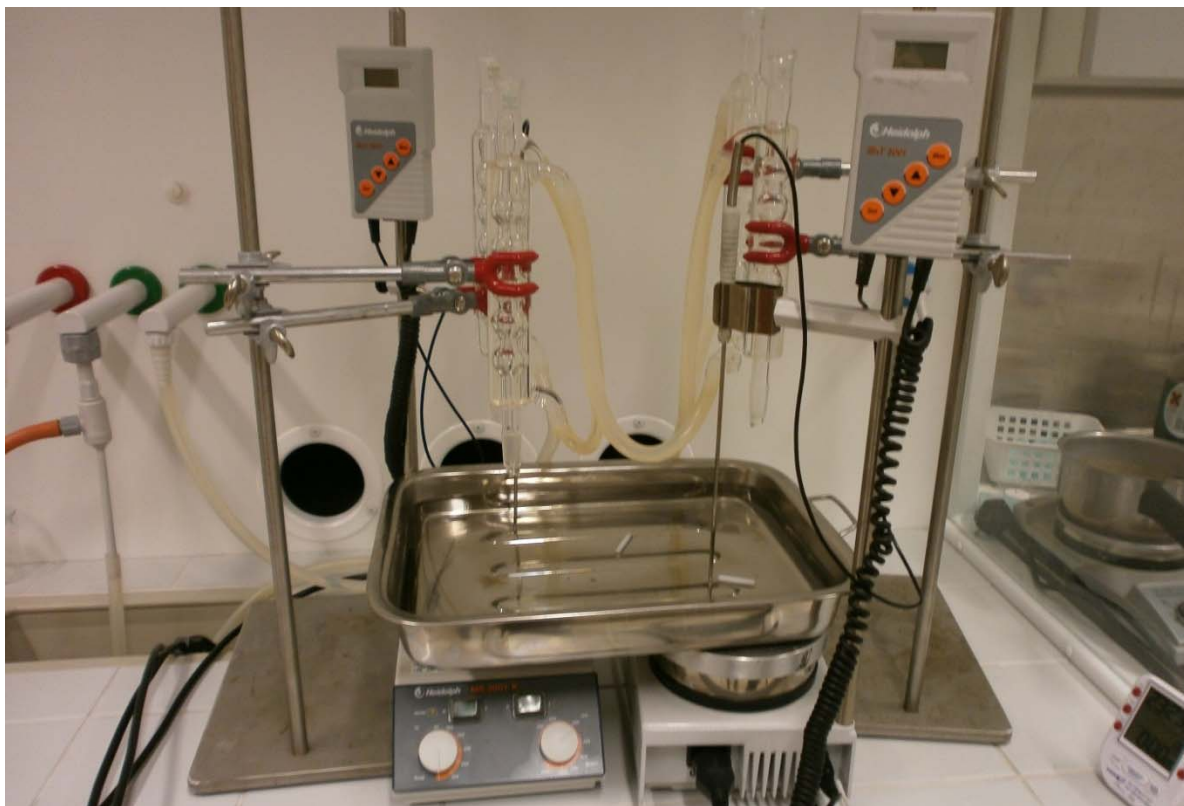
Puhdistetusta ioninäytteestä otettiin IR-näyte jokaisessa ajatusvaiheessa PerkinElmer Spectrum One FT-IR -spektrometrillä (KUVIO 4).



KUVIO 4. PerkinElmer Spectrum One FT-IR

Sitten lopulla puhdistetulla ioninesteellä ajettiin prosessi uudelleen tuoreen biomassan kanssa. Ajo tehtiin haihdutuskolvissa, jossa oli märkä biomassa, ionineste sekä magneettisekoittaja sekoittajana. Kolvi laitettiin pystyjäähdyttäjään, joka laskettiin öljypetiin puoleksi tunniksi. Öljypeti oli lämmitetty 100-celsiusasteiseksi prosessin ajon ajaksi (KUVIO 5). Ajon jälkeen kolviin lisättiin ionivaihdettua vettä, joka

pysäytti prosessin. Saatu seos kaadettiin suodatinpaperin läpi, jotta saatiin erotettua jäljellä oleva biomassa ionineste-vesi-sokeriliuoksesta.



KUVIO 5. Ioninesteprosessin ajaminen

Prosessi on sama kuin se, jolla aiemmat ioninesteprosessit on ajettu Forest Refine -projektissa. Ajoarvot ja -ajat on otettu myös tästä samasta projektista, ja niiden mukaan tuotettiin nyt työstämäni näytteet.

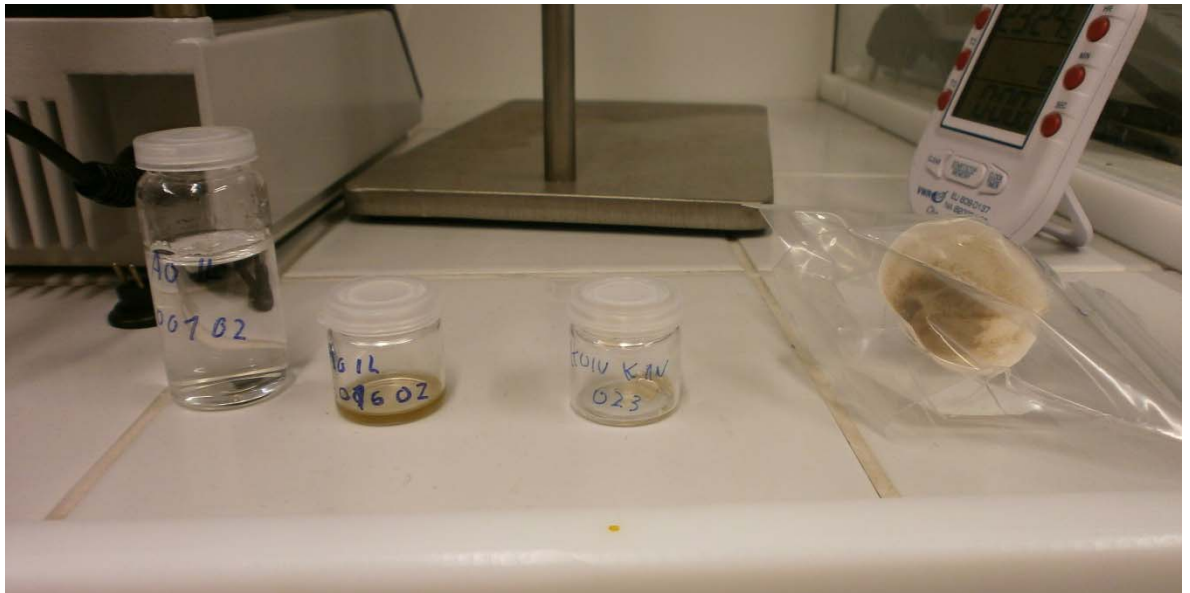
3.2 Työn aikana syntyneet näytteet ja tuotteet

Työn tekemisessä syntyi myös korillinen näytteitä (KUVIO 6), jotka jäävät Forest Refine -projektille mahdollista myöhempää käyttöä varten. Kuviossa 7 vasemmalta oikealle ensimmäisenä on rotavaapporilla näytteestä erotettu vesi. Toisena on puhdistettu ionineste, tässä tapauksessa sen jäänteet, joiden määrä kävi liian pieneksi, joten sillä ei voitu enää ajaa uutta biomassanäytettä.



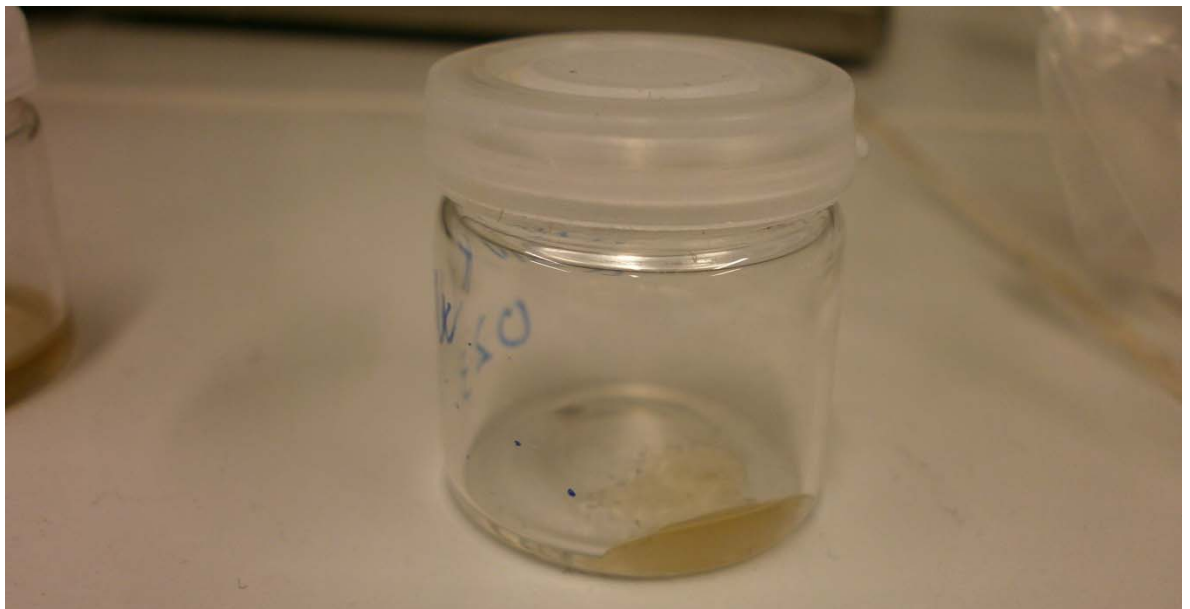
KUVIO 6. Kerätyt näytteet ja tuotteet

Kolmantena vasemmalta on muodostuneesta kiintoaineesta näyte, josta on tarkempi kuva kuviossa 8. Jokaisesta erotuksesta ei muodostunut riittävästi kiintoainetta näytteen keräämistä varten.



KUVIO 7. Erilaisia näytteitä ja tuotteita

Viimeisenä ja oikeanpuolimmaisena on suodatinpaperi minigrip-pussissa (KUVIO 7). Suodatinpaperissa on prosessin läpi ajettu biomassa, josta oli tarkoitus saada sokeri irti. Magneettisekoitin irrotettiin siitä vaakausten jälkeen.



KUVIO 8. Muodostunut kiintoainenäyte

4 TULOKSET

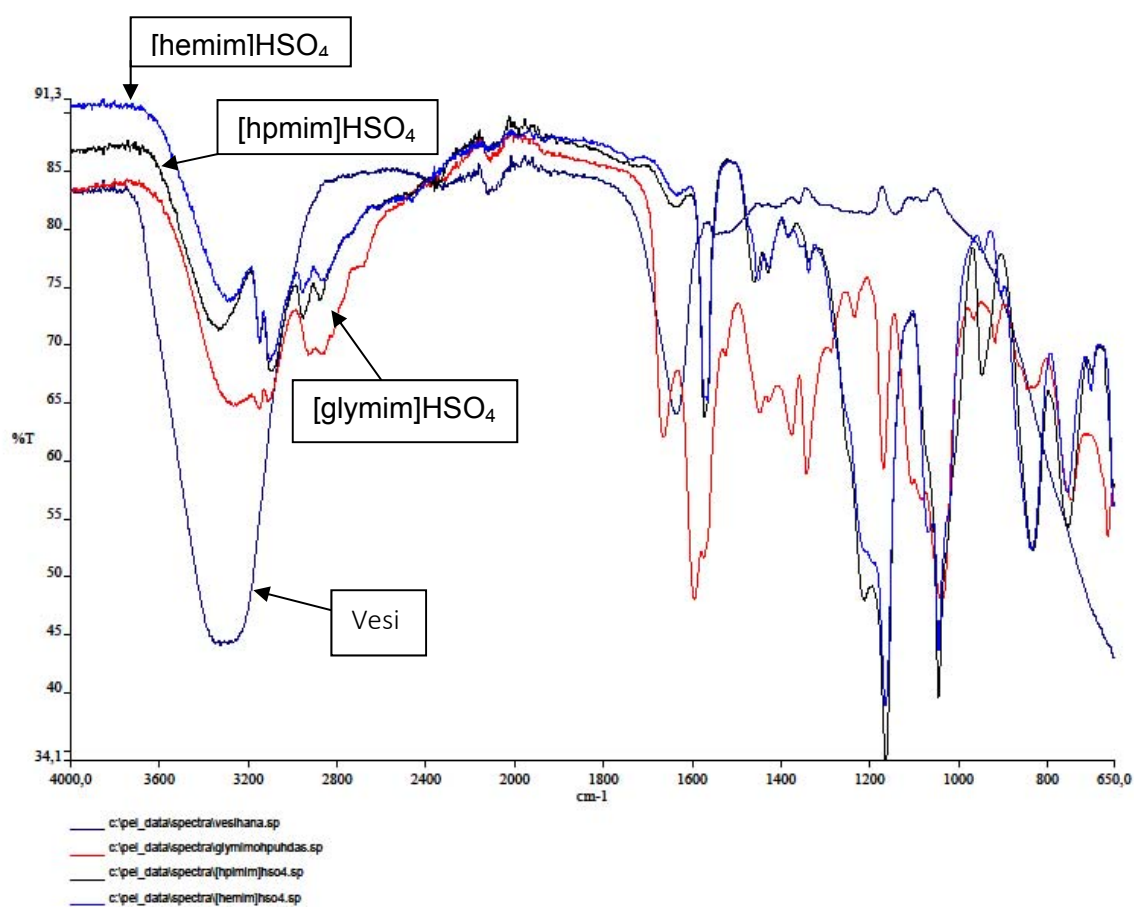
4.1 Tulosten käsittely

Ensimmäinen käsittelemäni näyte oli tehty [glymim]HSO₄-ioninesteestä. Tämä näyte oli ainoa näytteistä, joka tehtiin kokonaan minun käyttööni. Lopuista 13 näytteestä sain vain $\frac{3}{4}$ uusiokäyttöä varten, koska näytteet tehnyt tarvitsi niistä pienen osan referenssiä varten omalle osalleen projektia. Laskuissa on myös oletettu biomassan olevan 50 % vettä. Kaikista saaduista tuloksista on piirretty kuvaajat. Kuvioden tarkastelu on keskittynyt ioninesteen määrän muutokseen sekä biomassan massan muutokseen käyttökerrasta toiseen. Näyte AO IL 002 meni käyttökelvottomaksi kolvin lipsahtaessa pystyjäähdyttäjistä öljypetiin.

Työssäni käytin seuraavanlaista nimeämistapaa, jolla erottaa eri vaiheessa olevat näytteet toisistaan. Näytteiden nimet ovat muotoa 0ab, 0c tai 0ab d. Näissä a kertoo uusiokäyttökerran määrän. Eli kun se on 0, kyseessä on kertaalleen ajettu näyte. Kun se on 1, kyseinen näyte on puhdistettu ja ajettu uudelleen prosessin läpi kerran. B taas kertoo, monesko näyte on kyseessä. 001, 011, 021 ja 031 ovat samaa näytettä juoksevilla käyttökertoissa. C voi olla 1 tai 2. Haihdutettu puhdistettu ionineste on 1, ja haihdutuksen tuottama vesi on 2. D-numerointi on käytössä vain IR-ajoissa, joissa samasta näytteestä on otettu kaksi erillistä näytettä.

Taulukoissa miinusmerkkinen luku tarkoittaa, että kyseessä olevaa ainetta tai massaa on tullut lisää, vaikka oletus olisi, että se vähenisi verrattuna lähtöarvoon. Tulokset ovat myös osittain kyseenalaisia, koska haihdutettaessa kolviin muodostui kiintoainetta, jota ei saatu näytepurkkiin ja uusiokäytettäväksi. Silmämääräisesti tämä muodostunut kiintoaine näyttää olevan ainakin osittain ioninestettä. Sen muodostuminen väheni rajusti, kun annoin käyneen ioninesteen, biomassan ja vesiliuoksen olla kolvissa puoli tuntia ennen sen suodattamista suodatinpaperin läpi. Otettiin myös IR-ajot, joissa ovat verrattavina puhdas ionineste, puhdistettu ionineste sekä muodostunut kiintoaine (KUVIOT 13 s. 15, 18 s. 21 ja 22 s. 25). Kuvio 10 (s. 14) näyttää myös sen, miltä tämä kiintoaine näyttää näytepurkissa. Kuviossa 9 on verrattu käytössä olevia ioninesteitä hanaveteen. Merkittävin ja hel-

poiten luettavissa on käyrä välillä 3600–2800, ja tämän muutos uusiokäyttökertojen edetessä on helpoiten luettavissa.



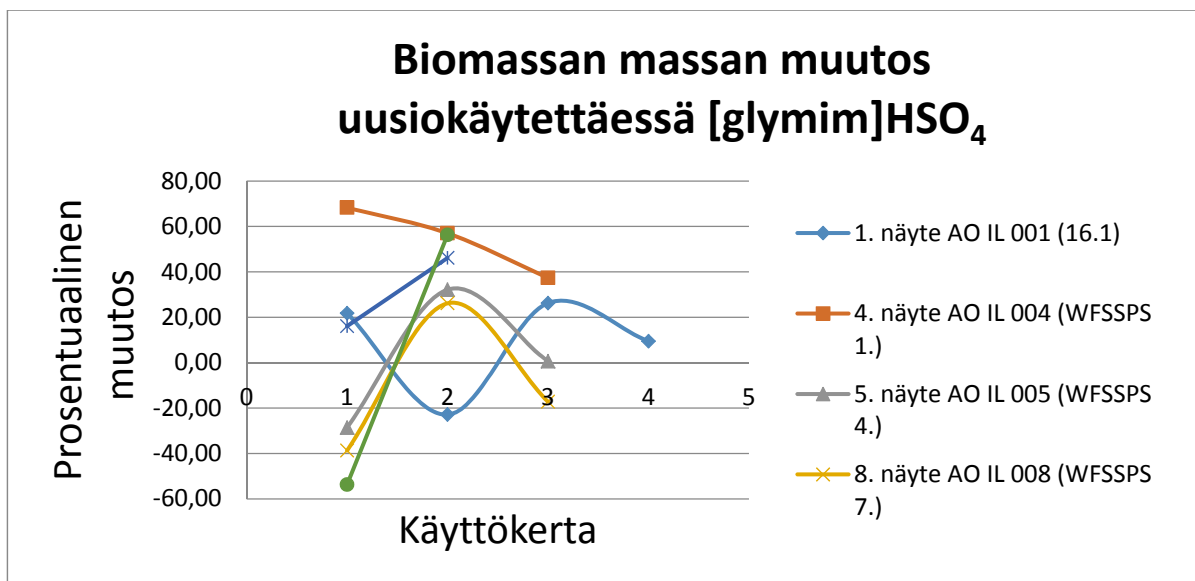
KUVIO 9. Ionineesteet ja hanavesi

4.2 [glymim]HSO₄, taulukointi ja kuvaajat

Taulukoiden kaikki arvot ovat lähtökohtaisesti grammoina pois lukien sarakkeet, jotka esittävät prosenttiosuutta. Ioninestetaulukko kertoo, paljonko ioninestettä laitettiin kolviin prosessia varten. Toisen käyttökerran jälkeen kyseessä on se määrä, joka ioninestettä jäi jäljelle puhdistuksesta ja näytteistä. Biomassa on märkä kuituliete, jota tässä projektissa käytettiin. Sitä laitettiin samassa suhteessa ioninesteen kanssa joka kerta, jotta tulokset olisivat vertailukelpoisia. Useimmissa tapauksissa suhde on 10:1 ioninesteen ja biomassan välillä.

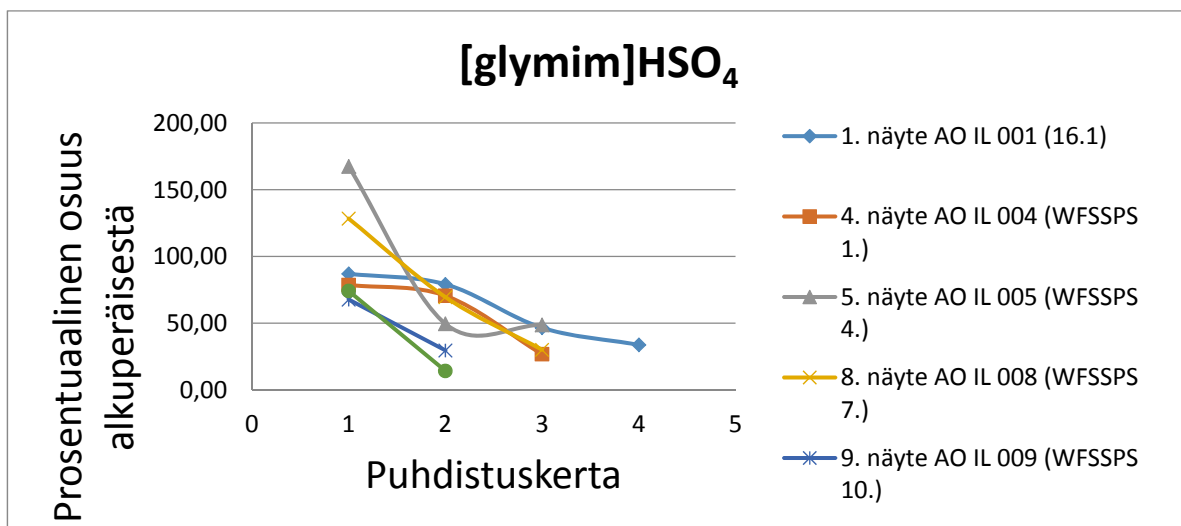
Prosessin luonteen vuoksi myös suodatinpaperi ja magneettisekoitin on vaakattu. Taulukossa magneettisekoitin on lyhennetty muotoon ”namu”. Prosessin ajon jälkeen ionineste-biomassa-vesiseos on suodatettu suodatinpaperin läpi, jotta siitä saadaan erotettua jäljellä oleva biomassa. Sekoituksen tehnyt magneettisekoitin on tässä vaiheessa vielä jätetty biomassaan ja erotettu vasta vaakauksen jälkeen. Kuivattu bm+pap -kohdassa on vaakattu, yön yli kuivanut suodatinpaperi biomassan ja magneettiselaimen kanssa. Massaa kadonnut -kohdassa on kuivattu bm+pap -kohdan luvusta poistettu magneettisuodatin, suodatinpaperi ja puolet biomassan massasta vesipitoisuutensa vuoksi.

Biomassan muutoksen numeroiden suhteellisuudesta (TAULUKOT 1–6 s. 17–18) on laskettu prosentuaalinen muutos. Näistä prosenttiluvuista muodostettiin kuvio 10, jossa näkyy muutos käyttökertojen välillä sekä eri näytteiden välillä. Taulukossa 1 (s. 17) on ensimmäisessä käyttökerrassa negatiivinen numero. Tämä siis tarkoittaa, että massaa tuli lisää ajon aikana.



KUVIO 10. [glymim]HSO₄, biomassan massan muutos

Viimeiset kolme saraketta ovat ioninesteiden määrän muutoksille. ”In jäljellä” kertoo, paljonko rotavaapporin jälkeen ioninestettä jäi kolviin. Erotus kertoo määrän muutoksen alkuperäiseen. Jos se on negatiivinen, ioninestettä oli enemmän puhdistuksen jälkeen likaantumisen vuoksi. Lopuksi jäljellä olevasta ioninesteestä laskettiin prosenttiosuus verrattuna ioninesteen määrään, joka oli näytteen alussa. Näillä luvuilla (TAULUKOT 1–6 s. 17–18) muodostettiin kuvio 11, jossa näkyy määrän prosentuaalinen muutos käyttökertojen suhteessa.

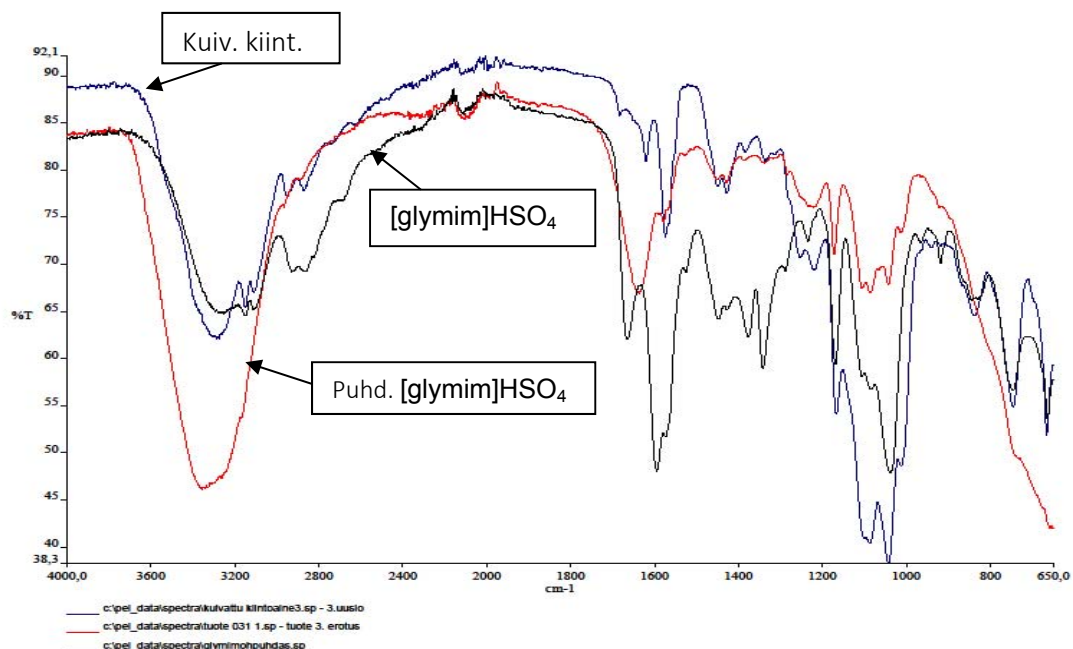


KUVIO 11. [glymim]HSO₄, ioninesteen määrän muutos

Ainemäärien vaihtelu puhdistuksen jälkeen ja uusiokäyttöä aloitettaessa selittyy osittain myös muodostuneella kiintoaineella (KUVIO 12). Osa tästä jää kolviin veden haihduttamisen jälkeen, ja osa taas lähtee puhdistetun ioninesteen mukana vaakattavaksi.

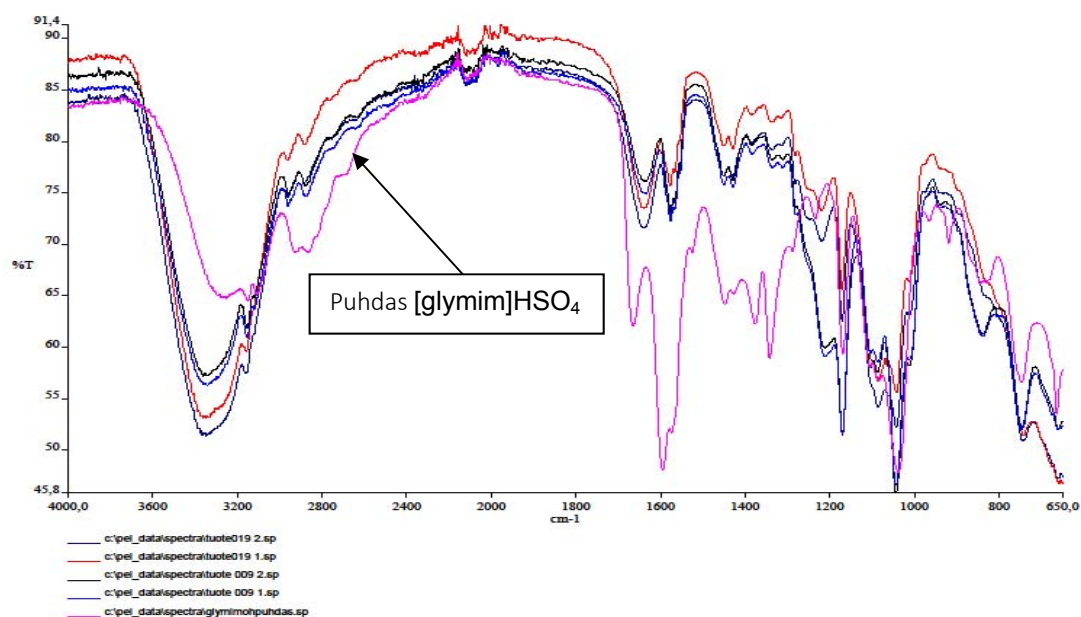


KUVIO 12. Kiintoainetta puhdistetussa ioninesteessä



KUVIO 13. Kuivattu kiintoaine, [glymim]HSO₄ ja puhdistettu [glymim]HSO₄

Ioninesteen mukana tullut kiintoaine tarrautuu näytepurkkiin, kuten kuviossa 12 näkyy, eikä valu ioninesteen mukana kolviin. Tämä myös osoittaa sen, että puhdistuksesta saadut mittausravot ovat vähän liian korkeat, koska siinä on mukana prosessissa muodostunutta, koostumukseltaan tuntematonta ainetta. Voitaisiin olettaa, että tämä kiintoaine on mahdollisesti joko vedyn luovuttanutta ioninestettä tai sitten sokerin tai muun tekijän likaamaa ja kiinteyttämää ioninestettä.



KUVIO 14. [glymim]HSO₄, IR-ajot

TAULUKKO 1. AO IL 001 [glymim]HSO₄

Käyttökerta	Ionineste (g)	Biomassa (g)	Suodatinpaperi (g)	Namu (g)	Kuiv. bm+pap (g)	M. kadonnut (g)	(%)	In jäljellä (g)	In erotus (g)	(%)
1	2,0400	0,2020	0,3131	0,8360	1,2721	-0,0220	-21,78	1,7754	0,2646	87,03
2	1,5712	0,1510	0,4787	0,8363	1,3733	0,0173	22,87	1,6151	-0,0439	79,17
3	1,4814	0,1455	0,4725	0,8380	1,4023	-0,0191	-26,24	0,9506	0,5308	46,60
4	0,8194	0,0810	0,3125	0,8345	1,1913	-0,0038	-9,46	0,6899	0,1295	33,82

TAULUKKO 2. AO IL 004 [glymim]HSO₄

Käyttökerta	Ionineste (g)	Biomassa (g)	Suodatinpaperi (g)	Namu (g)	Kuiv. bm+pap (g)	M. kadonnut (g)	(%)	In jäljellä (g)	In erotus (g)	(%)
1	3,0452	0,8007	0,3127	0,0000	0,9863	-0,2733	-68,27	2,3961	0,6491	78,69
2	1,9439	0,3899	0,3240	1,8628	2,4929	-0,1111	-57,00	2,1490	-0,2051	70,57
3	1,9069	0,3720	0,3328	1,8491	2,4374	-0,0695	-37,38	0,8168	1,0901	26,82

TAULUKKO 3. AO IL 005 [glymim]HSO₄

Käyttökerta	Ionineste (g)	Biomassa (g)	Suodatinpaperi (g)	Namu (g)	Kuiv. bm+pap (g)	M. kadonnut (g)	(%)	In jäljellä (g)	In erotus (g)	(%)
1	1,5600	0,3153	0,3250	0,0000	0,4376	0,0451	28,60	2,6132	-1,0532	167,52
2	2,3728	0,3492	0,3214	1,8798	2,4319	-0,0561	-32,12	0,7736	1,5992	49,59
3	0,5067	0,0755	0,3274	0,8565	1,2219	-0,0002	-0,66	0,7609	-0,2542	48,78

TAULUKKO 4. AO IL 008 [glymim]HSO₄

Käyttökerta	Ionineste (g)	Biomassa (g)	Suodatinpaperi (g)	Namu (g)	Kuiv. bm+pap (g)	M. kadonnut (g)	(%)	In jäljellä (g)	In erotus (g)	(%)
1	1,5208	0,2038	0,3265	0,0000	0,3889	0,0395	38,73	1,9529	-0,4321	128,41
2	1,5533	0,1558	0,3219	0,8362	1,2564	-0,0204	-26,14	1,0583	0,4950	69,59
3	0,8009	0,0889	0,3208	0,8462	1,2038	0,0076	17,19	0,4581	0,3428	30,12

TAULUKKO 5 AO IL 009 [glymim]HSO₄

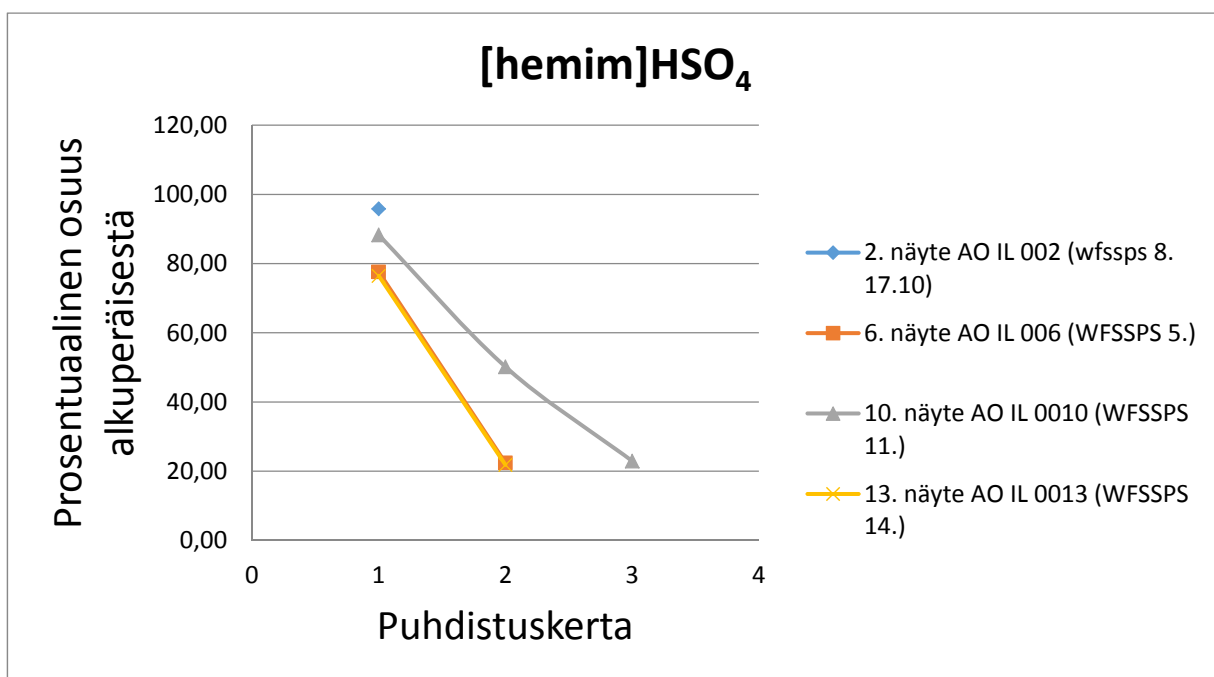
Käyttökerta	Ionineste (g)	Biomassa (g)	Suodatinpaperi (g)	Namu (g)	Kuiv. bm+pap (g)	M. kadonnut (g)	(%)	In jäljellä (g)	In erotus (g)	(%)
1	1,5037	0,2040	0,3214	0,0000	0,4398	-0,0164	-16,06	1,0189	0,4848	67,76
2	0,5913	0,0684	0,3229	0,8542	1,2271	-0,0158	-46,14	0,4455	0,1458	29,63

TAULUKKO 6. AO IL 0012 [glymim]HSO₄

Käyttökerta	Ionineste (g)	Biomassa (g)	Suodatinpaperi (g)	Namu (g)	Kuiv. bm+pap (g)	M. kadonnut (g)	(%)	In jäljellä (g)	In erotus (g)	(%)
1	1,5281	0,2034	0,3199	0,0000	0,3670	0,0546	53,69	1,1346	0,3935	74,25
2	0,8354	0,0889	0,3310	0,8631	1,2636	-0,0250	-56,22	0,2184	0,6170	14,29

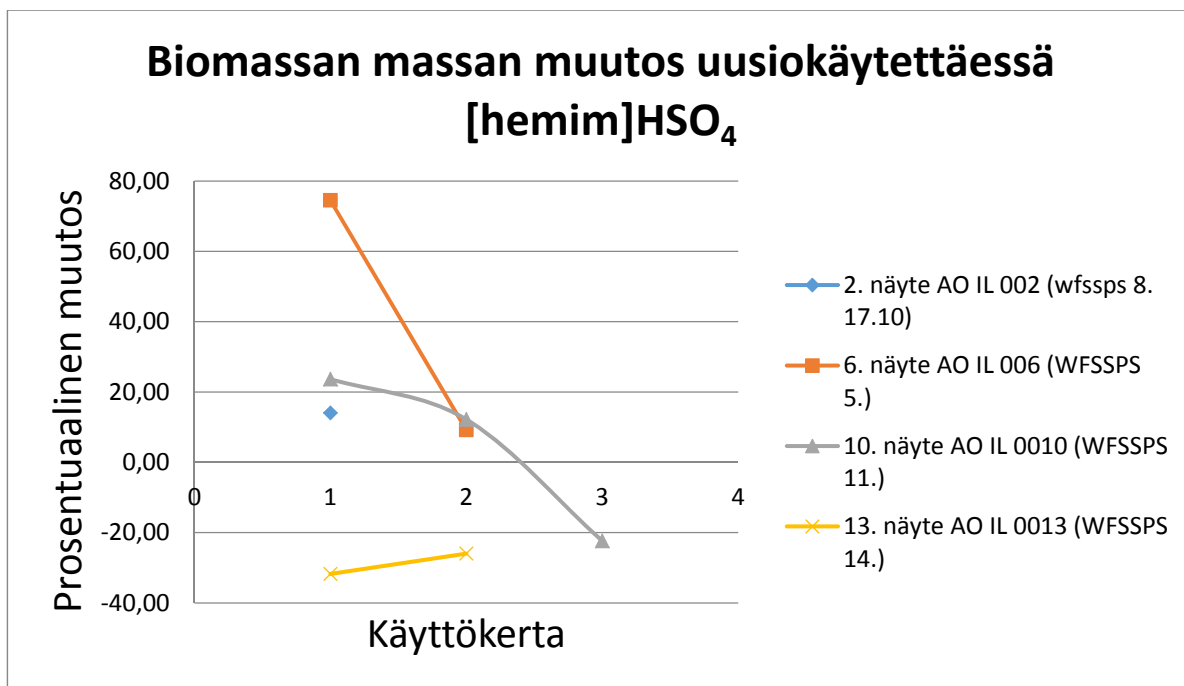
4.3 [hemim]HSO₄ ja tulosten arviointia

Käsittelin [hemim]HSO₄-näytteet samalla tavalla ja muodostin myös samanlaiset kuviot kuin luvun 4.2 [glymim]HSO₄-näytteiden käsittelystä. Ioninesteen määrän muutos on kuviossa 15 sekä biomassan massan muutos kuviossa 16, ja kuviot on tehty taulukoiden 7–10 (s. 23) tiedoista. Näiden lisäksi on myös ioninesteen rakenteen muutos uusioajojen jälkeen IR-ajona kuviossa 17 sekä kiintoaineen vertaus puhdistettuun ja puhtaaseen [hemim]HSO₄-näytteeseen kuviossa 18 (s. 21).



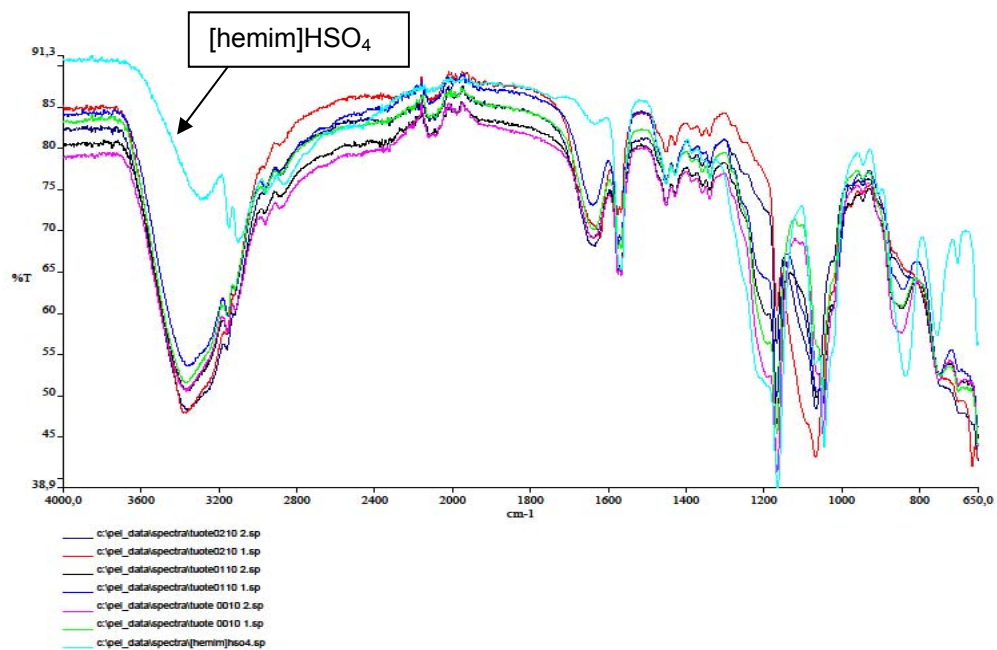
KUVIO 15 [hemim]HSO₄, ioninesteen määrän muutos

Tulosten viitteellisyydestä kertovat saadut tulokset, jotka ovat vahvasti ristiriidassa oletusten kanssa. Kun haihdutuksen jälkeen ioninestettä on enemmän kuin siihen oli laitettu alun alkaen, kyseessä täytyy olla jonkinlainen likaantuminen. Kyseisiä näytteitä myös ajettiin rotavaapporilla jopa kahteen kertaan ajallisesti ilman, että näytteen määrää saatiin laskemaan. Tämä näkyy parhaiten [glymim]HSO₄-näytteissä (KUVIO 11 s. 14), joissa ensimmäisen erotuksen jälkeen ioninesteen määrä on reilusti suurempi kuin lähtömäärä.

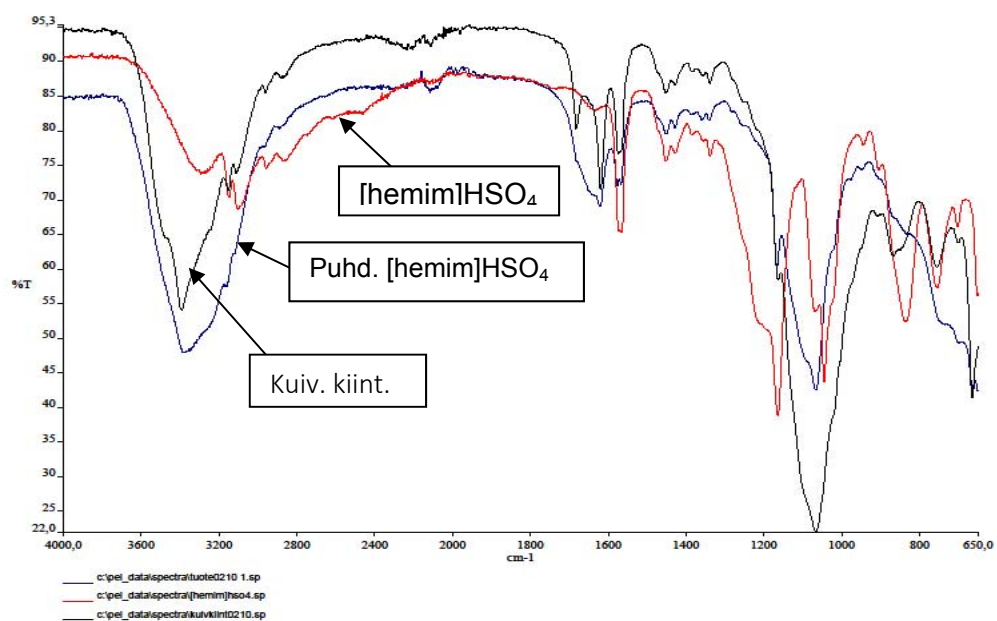


KUVIO 16. [hemim]HSO₄, biomassan massan muutos

Katsottaessa ioninesteiden määrän muutoksia (KUVIOT 11 s. 14, 15 s. 19 ja 19 s. 23) suunta on hyvin vahvasti alaspäin. Ongelma on se, että tämä tutkimus ei selvittänyt, mikä vaikuttaa tähän rajuun määrän laskuun. Voidaan olettaa, että pieni osa ioninestettä jää biomassaansa sekä suodatinpaperiin kiinni. Lisäksi osa ioninesteestä hajoaa, koska se luovuttaa vedyn hydrolyysiin. Tämä reaktio voi selittää myös ioninesteen rakenteen muutoksen, joka on nähtävissä IR-ajoista (KUVIOT 14 s. 16, 17 s. 21 ja 21 s.25). IR-ajojen tulkintaan tarvittaisiin parempaa osaamista ja harjaantumista. Selkeästi nähtävillä on kuitenkin se, että uusiokäyttökertojen myötä (KUVIOT 9 s.12, 14 s. 16, 17 s. 21 ja 21 s. 25) vesikäyrä (väli 3600–2800) syvenee ja muutoinkin rakenne vaihtaa muotoaan alkuperäisestä.



KUVIO 17. [hemim]HSO₄, IR-ajot



KUVIO 18. Kuivattu kiintoaine, [hemim]HSO₄ ja puhdistettu [hemim]HSO₄

TAULUKKO 7. AO IL 002 [hemim]HSO₄

Käyttökerta	Ionineste (g)	Biomassa (g)	Suodatinpaperi (g)	Namu (g)	Kuiv. bm+pap (g)	M. kadonnut (g)	(%)	In jäljellä (g)	In erotus (g)	(%)
1	1,5276	0,2009	0,3207	0,0000	0,4352	-0,0141	-14,06	1,4640	0,0636	95,83

TAULUKKO 8. AO IL 006 [hemim]HSO₄

Käyttökerta	Ionineste (g)	Biomassa (g)	Suodatinpaperi (g)	Namu (g)	Kuiv. bm+pap (g)	M. kadonnut (g)	(%)	In jäljellä (g)	In erotus (g)	(%)
1	1,5476	0,3070	0,3222	0,0000	0,5900	-0,1143	-74,48	1,2015	0,3461	77,64
2	0,8206	0,1188	0,3230	1,8507	2,2385	-0,0055	-9,18	0,3469	0,4737	22,42

TAULUKKO 9. AO IL 0010 [hemim]HSO₄

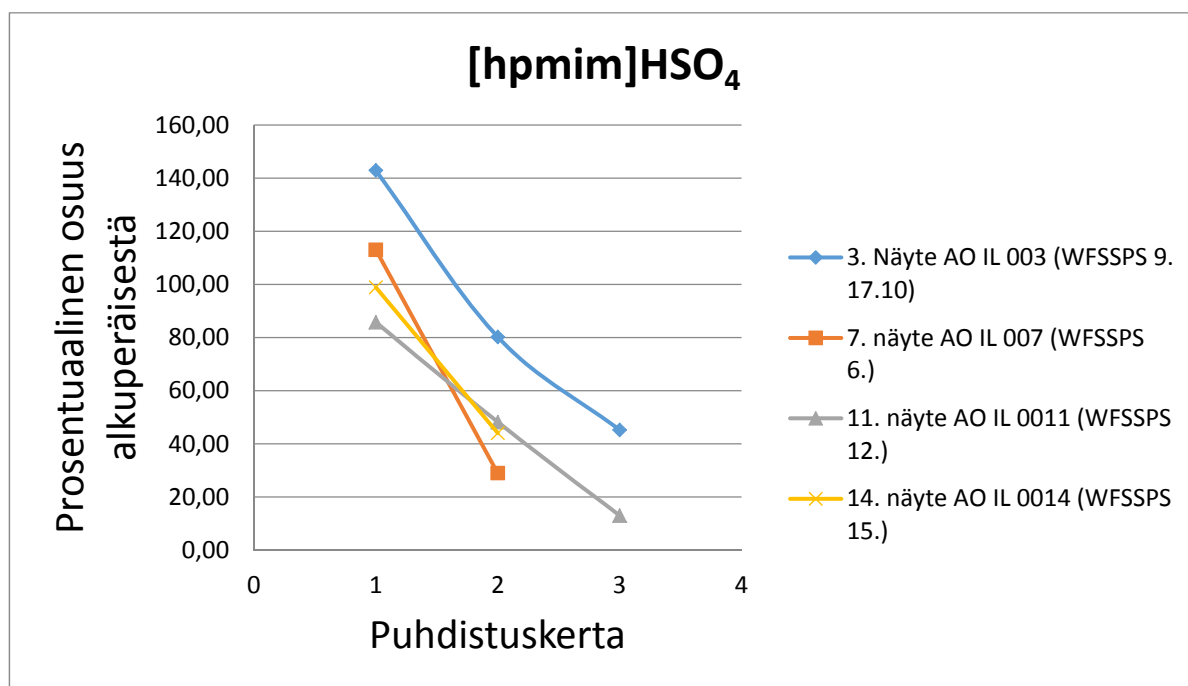
Käyttökerta	Ionineste (g)	Biomassa (g)	Suodatinpaperi (g)	Namu (g)	Kuiv. bm+pap (g)	M. kadonnut (g)	(%)	In jäljellä (g)	In erotus (g)	(%)
1	1,5432	0,2052	0,3129	0,0000	0,4398	-0,0243	-23,66	1,3626	0,1806	88,29
2	1,0579	0,1020	0,3281	0,8575	1,2428	-0,0062	-12,20	0,7742	0,2837	50,17
3	0,4559	0,0473	0,3173	0,8359	1,1716	0,0053	22,37	0,3538	0,1021	22,93

TAULUKKO 10. AO IL 0013 [hemim]HSO₄

Käyttökerta	Ionineste (g)	Biomassa (g)	Suodatinpaperi (g)	Namu (g)	Kuiv. bm+pap (g)	M. kadonnut (g)	(%)	In jäljellä (g)	In erotus (g)	(%)
1	1,5032	0,2053	0,3247	0,0000	0,3947	0,0326	31,76	1,1497	0,3535	76,48
2	0,8843	0,0916	0,3273	1,7150	2,0762	0,0119	25,98	0,3282	0,5561	21,83

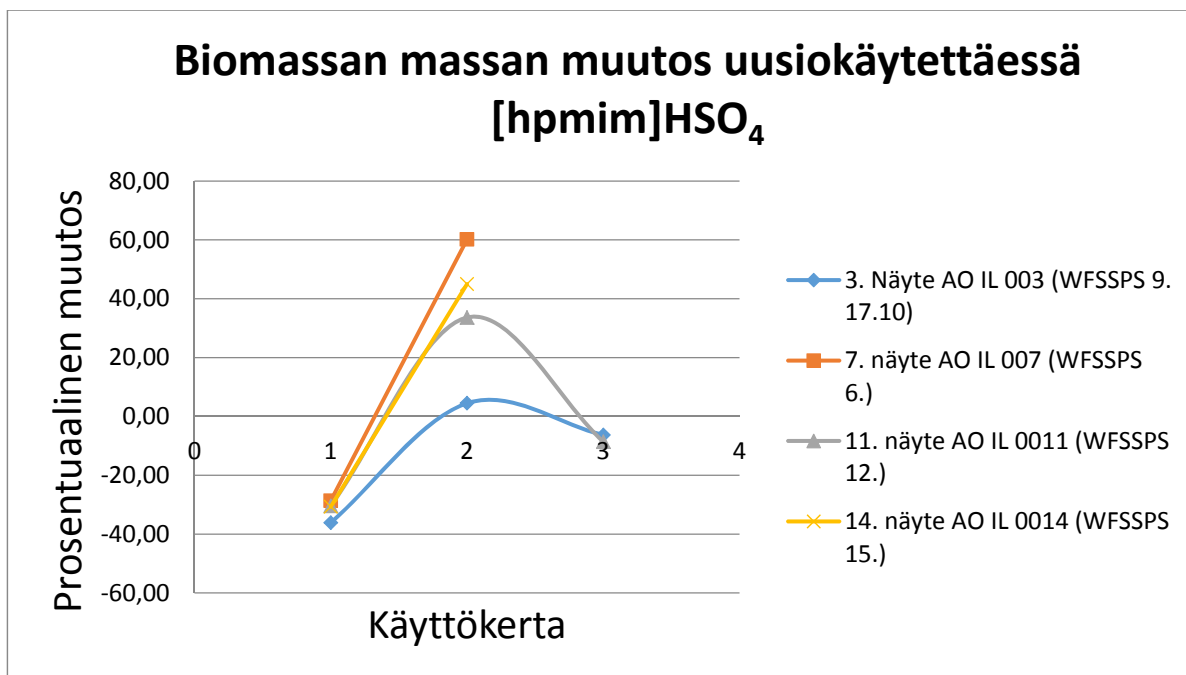
4.4 [hpmim]HSO₄ ja ioninesteiden toimivuus työssä

[hpmim]HSO₄ -näytteiden kanssa toimittiin samalla tavalla kuin edellistenkin ioninestenäytteiden kanssa. Taulukoista 11–14 (s. 26) muodostettiin näytteet, joista tehtiin kuviot 19–22.



KUVIO 19. [hpmim]HSO₄, ioninesteen määrän muutos

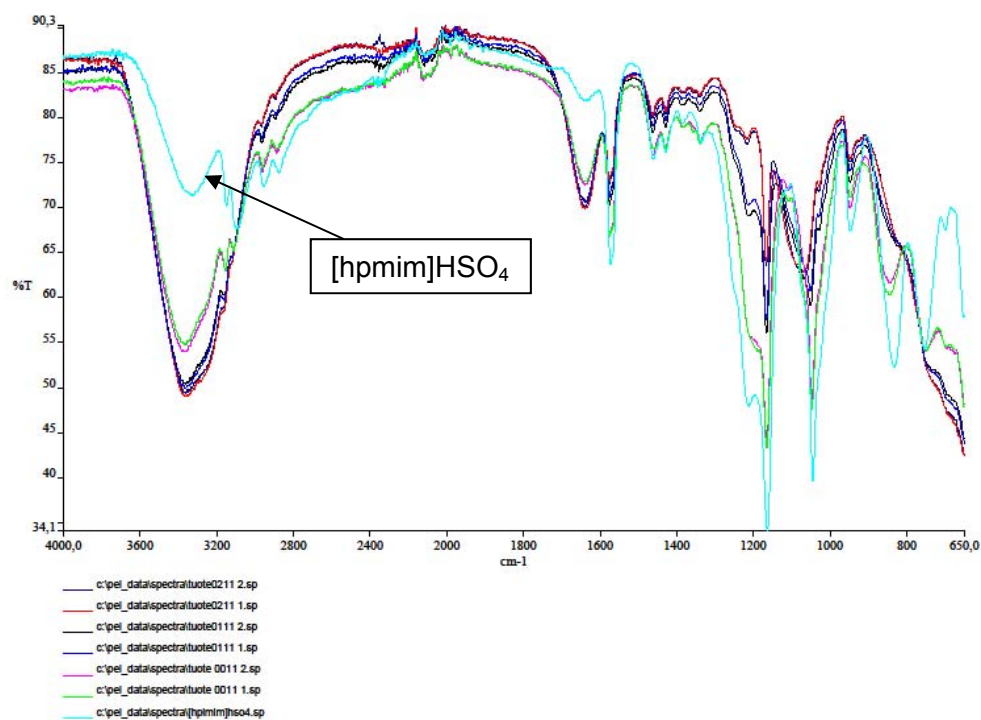
Tarkasteltaessa ioninesteen toimivuutta (KUVIO 10 s.14, 16 s.20 ja 20 s. 24) vertaillaessa biomassan massan muutoksia saadaan myös ristiriitaisia tuloksia. Ainoa selkeästi suuntaa-antava on [hpmim]HSO₄:sta saatu kuvio 20, josta nähdään, että ensimmäisellä ajokerralla biomassaa katosi enemmän kuin toisella kerralla. Massan lisääntyminen kuvioissa voinee selittyä ioninesteen jäämisellä biomassaan ja suodatinpaperiin. [glymim]HSO₄:sta saadut tulokset ovat hyvin ristiriitaiset (KUVIO 10 s. 14), mutta se toisaalta kertoo myös jonkinlaisesta likaantumisesta, mikä näkyy ioninesteiden muutosten määrässä. Hyvänä esimerkkinä on näytteen ”005” tekemä kaari (kuviot 10 ja 11 s. 14), joka tapahtuu molemmissa kuvioissa. [hemim]HSO₄:lla saadut luvut (KUVIO 16) ovat myös niin ristiriitaisia, että mitään päätelmiä ei voida tehdä.



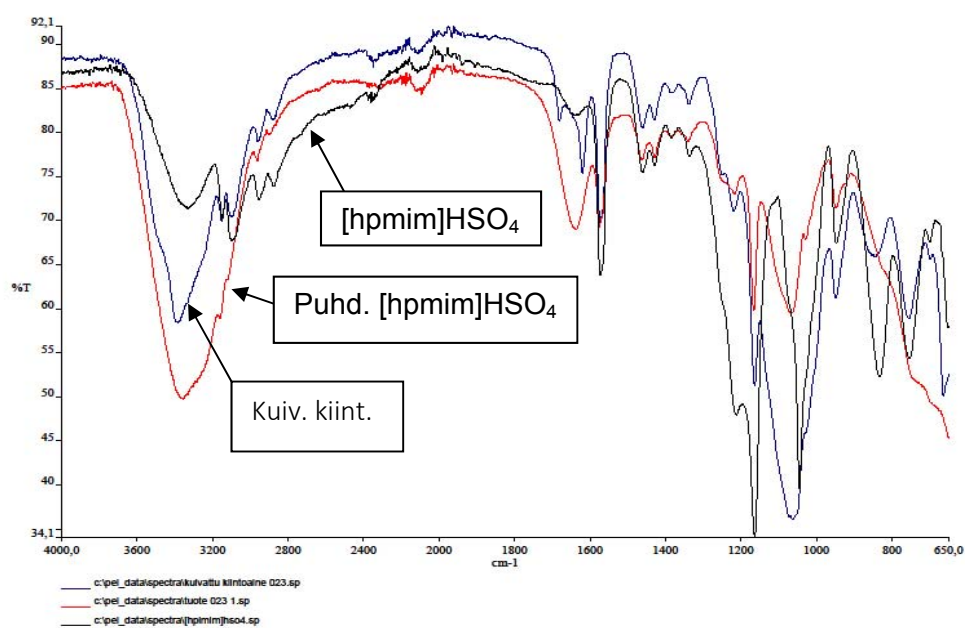
KUVIO 20. [hpmim]HSO₄, biomassan massan muutos

Yksi mahdollinen tekijä, joka on saattanut vaikuttaa tuloksien virheellisyyteen, voi olla valittu 60 °C:n lämpötila tyhjiöerotukseen. Voi myös olla, että kiintoaineeksi jäänyt massa on prosessissa jollain tapaa muuttanutta ioninestettä, ja näin ollen sen uudelleenkäyttö vaatisi joitain muita toimia.

Katsomalla vertailuja kiintoaineen, ioninesteen ja puhdistetun ioninesteen välillä voisi silti ajatella, että kyseessä on jotenkin muuttunut yhdiste (KUVIOT 13 s. 15, 18 s. 21 ja 22 s. 25). [glymim]HSO₄:lla tehty vertailu näyttää kiintoaineen olevan lähempänä puhdasta ioninestettä, kun taas [hpmim]HSO₄:n ja [hemim]HSO₄:n vertailut näyttävät kiintoaineen olevan jotain muuta ainetta. Joitain samoja huippuja löytyy, mutta silmämääräisesti kiintoaine näyttää olevan jotain muuttanutta ainetta.



KUVIO 21. [hpmim]HSO₄ IR-ajot



KUVIO 22. Kuivattu kiintoaine, [hpmim]HSO₄ ja puhdistettu [hpmim]HSO₄

TAULUKKO 11. AO IL 003 [hpmim]HSO₄

Käyttökerta	Ionineste (g)	Biomassa (g)	Suodatinpaperi (g)	Namu (g)	Kuiv. bm+pap (g)	M. kadonnut (g)	(%)	In jäljellä (g)	In erotus (g)	(%)
1	1,5212	0,2070	0,3248	0,0000	0,3909	0,0374	36,12	2,1740	-0,6528	142,92
2	1,9122	0,1901	0,3253	1,8590	2,2836	-0,0042	-4,47	1,2199	0,6923	80,19
3	1,0277	0,1046	0,3239	1,8583	2,2312	0,0033	6,31	0,6880	0,3397	45,23

TAULUKKO 12. AO IL 007 [hpmim]HSO₄

Käyttökerta	Ionineste (g)	Biomassa (g)	Suodatinpaperi (g)	Namu (g)	Kuiv. bm+pap (g)	M. kadonnut (g)	(%)	In jäljellä (g)	In erotus (g)	(%)
1	1,5028	0,3153	0,3250	0,0000	0,4375	0,0452	28,69	1,6982	-0,1954	113,01
2	1,3781	0,2155	0,3276	1,8616	2,3618	-0,0648	-60,15	0,4349	0,9432	28,94

TAULUKKO 13. AO IL 0011 [hpmim]HSO₄

Käyttökerta	Ionineste (g)	Biomassa (g)	Suodatinpaperi (g)	Namu (g)	Kuiv. bm+pap (g)	M. kadonnut (g)	(%)	In jäljellä (g)	In erotus (g)	(%)
1	1,5441	0,2036	0,3293	0,0000	0,4002	0,0310	30,41	1,3240	0,2201	85,75
2	0,9696	0,0975	0,3313	0,8481	1,2445	-0,0164	-33,62	0,7434	0,2262	48,14
3	0,5345	0,0554	0,3367	0,8548	1,2168	0,0024	8,59	0,2009	0,3336	13,01

TAULUKKO 14. AO IL 0014 [hpmim]HSO₄

Käyttökerta	Ionineste (g)	Biomassa (g)	Suodatinpaperi (g)	Namu (g)	Kuiv. bm+pap (g)	M. kadonnut (g)	(%)	In jäljellä (g)	In erotus (g)	(%)
1	1,5159	0,2070	0,3207	0,0000	0,3924	0,0318	30,71	1,4994	0,0165	98,91
2	1,2620	0,1312	0,3237	0,8465	1,2653	-0,0295	-44,98	0,6673	0,5947	44,02

5 YHTEENVETO

Suurimpana ongelmana työssä oli se, että aine oli uusi ja jokseenkin tuntematon. Aineiston hakeminen oli haastavaa, ja suurin osa siitä oli kokeellista tai spekulatiivista. Lisäksi tämä työ käsittelee ensimmäistä kertaa mahdollisuutta uudelleen käyttää näitä kyseessä olevia ioninesteitä.

Ollessani jokseenkin kokematon laboratoriotyöntekijä olen myös saattanut tehdä joitain virheitä, jotka kokeneempi ja harjaantuneempi laboratoriotyöskentelijä olisi välttänyt. Uskon näiden virheiden määrän jääneen kuitenkin vähäisiksi, sillä tässä työssä käsittelemäni näytteet tehtiin etupäässä aiemmin ioninesteprojektin kaavaa käyttäen. Näin ollen prosessi oli käytössä hioutunut suuremmista virheistä. Työhön toi omat haasteensa sekä se, että rotavaappori oli meluisa ja että ioninesteen ajaminen tehtiin sata-asteisessa öljyssä. Jatkuva melussa tai lämmössä oleminen on raskasta ja toi haasteen työskentelyyn keskittymisen kannalta.

Näillä keinoin ja menetelmin uusiokäyttö ei kuitenkaan näytä erityisen hyvältä. Ioninesteen määrä laskee rajusti, ja näyttäisi myös siltä, että sen teho hiipuisi jo toisella käyttökerralla. Lienee siis aiheellista löytää toisella tapaa toteutettu kaava kierrätykselle ainakin näiden kyseisten ioninesteiden kanssa.

LÄHTEET

Abu-Eishah, S. 2011. Ionic Liquids Recycling for Reuse. Pdf-tiedosto. Saatavissa: http://cdn.intechopen.com/pdfs/20542/InTech-ionic_liquids_recycling_for_reuse.pdf. Luettu 20.10.2013.

Forest Refine Project. 2014. Biofuel Region. Www-dokumentti. Saatavissa: <http://www.biofuelregion.se/page.cfm?tp=8>. Luettu 3.3.2014.

Hasib-ur-Rahman, M. Sij, M. & Larachi, F. 2010. Ionic liquids for CO₂ capture – Development and progress. Pdf-tiedosto. Saatavissa: http://ac.els-cdn.com/S0255270110000693/1-s2.0-S0255270110000693-main.pdf?_tid=0628dcd0-a29c-11e3-acea-00000aacb35f&acdnat=1393827855_dde728754ff8926779f0b6d8013afcf2. Luettu 3.3.2014.

Holm, J. 2013. Task-specific ionic liquid [SBMIM]Cl in one-step dissolution and hydrolysis of fibre sludge. Pdf-tiedosto. Saatavissa: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S096195341300233X>. Luettu 17.1.2014.

Izgorodina, E. 2012. Theoretical Approaches to Ionic Liquids: From Past History to Future Directions. Ionic Liquids Critical Expert Overviews. Somerset, NJ, USA: Wiley.

Kadokawa, J. 2011. Preparation of Polysaccharide-based Materials Compatibilized with Ionic Liquids. Ionic Liquids Applications and Perspectives. Janeza Trdine 9, 51000 Rijeka, Croatia: InTech.

Nevalainen, T. 2013. Mitä ovat ioniset nesteet eli suolasulat? Pdf-tiedosto. Saatavissa: http://www.uku.fi/~tanevala/LASY/Ioniset_nesteet.pdf. Luettu 3.10.2013.

Pavia, D. Lampman, G. & Kriz, G. 2011. Introduction to spectroscopy. 3. painos. Bellingham, Washington. Brooks Cole.

Sen, S. Binder, J. Raines, R. & Maravelias, T. Hydrolysis: process synthesis and economic evaluation. Pdf-tiedosto. Saatavissa: <http://www.biochem.wisc.edu/faculty/raines/lab/pdfs/sen2012.pdf>. Luettu 5.2.2014.

Sigma-Aldrich Co. 2013. ChemFiles vol. 5 No. 6. Pdf-tiedosto. Saatavissa: http://www.sigmaaldrich.com/etc/medialib/docs/Aldrich/Brochure/al_chemfile_v5_n6.Par.0001.File.tmp/al_chemfile_v5_n6.pdf. Luettu 5.10.2013.

U. S. Department of energy. 2006. Breaking the Biological barriers to cellulosic Ethanol. Pdf-tiedosto. Saatavissa: <http://genomicscience.energy.gov/biofuels/2005workshop/b2blowres63006.pdf>. Luettu 15.03.2014.

Xie, L., Liu, W., Beadham I. ja Gathergod, N. 2012. Biorefinery with Ionic Liquids. Role of Green Chemistry in Biomass Processing and Conversion 3. Somerset, NJ, USA: Wiley.